

Rec'd PCT/PTO 05 OCT 2004

PCT/EP03/01939

10/510334

日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 02 APR 2003

WIPO

PCT

PCT/EP03/1939

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 4月 5日

出願番号

Application Number:

特願2002-103764

[ST.10/C]:

[JP2002-103764]

出願人

Applicant(s):

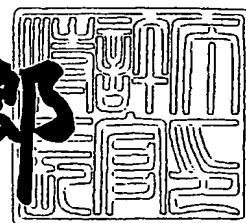
メルク株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 2月 7日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3005808

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 2082MJ

【提出日】 平成14年 4月 5日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 4/02
H01M 4/04
H01M 10/00

【発明者】

【住所又は居所】 福島県いわき市泉町黒須野字江越51-15 メルク・
ジャパン株式会社 小名浜工場内

【氏名】 鈴木 龍太

【発明者】

【住所又は居所】 福島県いわき市泉町黒須野字江越51-15 メルク・
ジャパン株式会社 小名浜工場内

【氏名】 新田 勝久

【発明者】

【住所又は居所】 ドイツ連邦共和国 デー-64293 ダルムシュタッ
ト フランクフルター シュトラーセ 250

【氏名】 リューディガー・エーステン

【特許出願人】

【識別番号】 000114536

【住所又は居所】 東京都目黒区下目黒1丁目8番1号 アルコタワー

【氏名又は名称】 メルク・ジャパン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100102842

【弁理士】

【氏名又は名称】 葛和 清司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 058997

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【物件名】 図面 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水電解質二次電池用正極活物質及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基質と該基質を被覆する 1 又は 2 以上の層とを含む正極活物質であって、前記層のうち少なくとも 1 つが、1 種または 2 種以上の金属成分と、イオウ、セレン、テルルからなる群から選択される 1 種または 2 種以上の成分とを含む被覆層である、前記正極活物質。

【請求項 2】 被覆層に含まれる金属成分が、2 種以上であることを特徴とする、請求項 1 に記載の正極活物質。

【請求項 3】 被覆層に含まれる金属成分が、リチウム、マグネシウム、アルミニウム、珪素、クロム、鉄、ジルコニウム、ニオブ、インジウム、タングステン、セリウムからなる群から選択される 1 種または 2 種以上の成分であることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の正極活物質。

【請求項 4】 基質が、マンガン成分を含むものであることを特徴とする、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の正極活物質。

【請求項 5】 基質が、スピネル構造を有するものであることを特徴とする、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の正極活物質。

【請求項 6】 被覆層が、イオウ成分を含むことを特徴とする、請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の正極活物質。

【請求項 7】 請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の正極活物質を用いてなる非水電解質二次電池。

【請求項 8】 基質を水に分散させ、1 種または 2 種以上の金属成分と、イオウ、セレン、テルルからなる群から選択される 1 種または 2 種以上の成分を含む原料を被覆原料として用い、該被覆原料を pH のコントロール下で上記分散液に添加し、沈殿反応によって被覆層を形成した後ろ過、乾燥を実施することによって得られる、正極活物質の製造方法。

【請求項 9】 基質として、マンガン成分を含むものを用いることを特徴とする、請求項 8 に記載の正極活物質の製造方法。

【請求項 10】 基質として、スピネル構造を有するものを用いることを特

徴とする、請求項 8 または 9 に記載の正極活物質の製造方法。

【請求項 11】 金属成分として、リチウム、マグネシウム、アルミニウム、珪素、クロム、鉄、ジルコニウム、ニオブ、インジウム、タンゲステン、セリウムからなる群から選択される 1 種または 2 種以上の成分を含むものを用いることを特徴とする、請求項 8～10 のいずれかに記載の正極活物質の製造方法。

【請求項 12】 被覆原料として、イオウ成分を含むものを用いることを特徴とする、請求項 8～11 のいずれかに記載の正極活物質の製造方法。

【請求項 13】 1 種または 2 種以上の金属成分を含む原料を、イオウ、セレン、テルルからなる群から選択される 1 種または 2 種以上の成分を含む原料に対して、同時または先行して添加することを特徴とする、請求項 8～12 のいずれかに記載の正極活物質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、安全性を備えながらも良好な放電特性および改良されたサイクル特性を有する非水電解質二次電池用正極活物質およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

リチウムイオン二次電池に代表される非水電解質二次電池は、ニッケルカドミウム二次電池、ニッケル水素二次電池などと比較して高起電力、軽量などの特徴をもちノートタイプコンピューター、ビデオカムコーダーなどの製品に積極的に導入されてきた。リチウムイオン二次電池に関しては、高い容量、安全性、安い製造コストが求められており、今後電気自動車などに導入されていくことを想定すると安全性、コストに関しては特に強い要望がある。

【0003】

現在のリチウムイオン二次電池用正極活物質としては主にコバルト系のものが用いられている。コバルトを主成分とする正極活物質を用いた二次電池は優れた放電容量を示すが、高温、高圧、過充電、切断、くぎ刺しなどの強い刺激を受けると液漏れを起こしたり、最悪の場合は爆発する危険性があり安全性に問題があ

る。また原料コストが高いという点も問題である。その問題を解決できる最大の候補としてマンガン系の正極活物質が注目を集め、すでにそれを用いたリチウムイオン二次電池が商品化されている。しかし、マンガン系正極活物質を用いたリチウムイオン二次電池は優れた安全性を示すもののサイクル特性がコバルト系の正極活物質を用いたものに比べて劣り、主流となるに至っていない。この劣化は特に高温条件下で著しい。

【0004】

一方、特開平03-219571などに正極活物質への異種成分のドーピングにより電池特性を改良する技術が開示されているが、改良効果は見られるもののいずれも十分な性能は得られていない。これ以外にも正極活物質の表面に被覆層を施し電池特性を改良する方法が開示されている。たとえば特開平09-171813、特開平08-236114、特開平08-222219、特開平08-102332、特開平07-288127、特開平9-035715、特開平11-185758、特開2001-313034、WO97-49136、Electrochem solid-state lett. (1999) P607などに示されるがこれらも十分な性能を得るに至ってはいない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、安全性は備えながらも放電特性を改良し、さらに良好なサイクル特性をもつ非水電解質二次電池用正極活物質およびその製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねる中で、サイクル特性の悪化の大きな原因として、充放電を繰返すうち正極活物質の一部が電解液中に溶出し負極側で析出して電位を変化させると考えられている点に着目し、正極活物質の溶出を防止すべく、ある特定の成分を含む被覆層により正極活物質を被覆することで、驚くほどに正極活物質の安定性が改善され、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

すなわち、本発明は、基質と該基質を被覆する1又は2以上の層とを含む正極活物質であって、前記層のうち少なくとも1つが、1種または2種以上の金属成分と、イオウ、セレン、テルルからなる群から選択される1種または2種以上の成分とを含む被覆層である、前記正極活物質に関する。

また、本発明は、被覆層に含まれる金属成分が、2種以上であることを特徴とする、前記正極活物質に関する。

さらに、本発明は、被覆層に含まれる金属成分が、リチウム、マグネシウム、アルミニウム、珪素、クロム、鉄、ジルコニウム、ニオブ、インジウム、タンゲステン、セリウムからなる群から選択される1種または2種以上の成分であることを特徴とする、前記正極活物質に関する。

【0008】

また、本発明は、基質が、マンガン成分を含むものであることを特徴とする、前記正極活物質に関する。

さらに、本発明は、基質が、スピネル構造を有するものであることを特徴とする、前記正極活物質に関する。

また、本発明は、被覆層が、イオウ成分を含むことを特徴とする、前記正極活物質に関する。

【0009】

また、本発明は、前記正極活物質を用いてなる非水電解質二次電池に関する。

【0010】

さらに、本発明は、基質を水に分散させ、1種または2種以上の金属成分と、イオウ、セレン、テルルからなる群から選択される1種または2種以上の成分を含む原料を被覆原料として用い、該被覆原料をpHのコントロール下で上記分散液に添加し、沈殿反応によって被覆層を形成した後ろ過、乾燥を実施することによって得られる、正極活物質の製造方法に関する。

また、本発明は、基質として、マンガン成分を含むものを用いることを特徴とする、前記正極活物質の製造方法に関する。

さらに、本発明は、基質として、スピネル構造を有するものを用いることを特

徴とする、前記正極活物質の製造方法に関する。

【0011】

また、本発明は、金属成分として、リチウム、マグネシウム、アルミニウム、珪素、クロム、鉄、ジルコニウム、ニオブ、インジウム、タングステン、セリウムからなる群から選択される1種または2種以上の成分を含むものを用いることを特徴とする、前記正極活物質の製造方法に関する。

さらに、本発明は、被覆原料として、イオウ成分を含むものを用いることを特徴とする、前記正極活物質の製造方法に関する。

また、本発明は、1種または2種以上の金属成分を含む原料を、イオウ、セレン、テルルからなる群から選択される1種または2種以上の成分を含む原料に対して、同時または先行して添加することを特徴とする、前記正極活物質の製造方法に関する。

【0012】

本発明の正極活物質は、金属成分およびある特定の成分を含む層を被覆することにより、化学的安定性及びサイクル特性を改善したものである。また、本発明の正極活物質は、被覆層を有するため、高電位の正極活物質表面と電解液の接触が緩和され、これを使用した電池は過充電やくぎ指しなどの特殊な条件下での安全性が高い。正極活物質にマンガン系を用いた場合には、従来の問題点であったサイクル特性の悪化が改善され、さらに、高温下においても十分なサイクル特性が得られ、安全性を有しながらも良好な正極活物質となる。

また本発明の正極活物質は、ろ過適性等の製造適性にすぐれたものであり、上述の化学的安定性を確実に有する正極活物質を簡便に製造することができる。

【0013】

【発明の実施の形態】

本発明において活物質とは電池の構成要素の中で電位を生ぜしめる主成分として充放電に関与する部分を意味し、正極活物質、負極活物質が存在する。本発明において正極活物質とは、被覆層を有する正極活物質全体を意味し、基質とは被覆前のベースとなる正極活物質を意味する。また本発明において正極とは正極活物質を含み、これ以外に充放電を行うために必要な成分である、導電剤、結着剤

、添加剤などを必要に応じ含んだ形成体を指す。

【0014】

本発明における被覆層に含まれる金属成分の種類としてはアルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、Pb、Inなどの半金属であるが、Li、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、In、W、Ceが好ましい。これらの1種類を選ぶこともできるし、2種以上を同時に含むことも好ましい。特にLi、Mg、Al、Si、Cr、Fe、Zr、Nb、In、W、Ceを含むことが好ましく、これらの中から2種以上を同時に含むことがさらに好ましい。

【0015】

金属成分を導入するための原料としては、基本的に目的の金属成分を含有するものであればすべて用いることができるが、たとえば金属アルコキシド、フッ化物、塩化物、オキシ塩化物、臭化物、ヨウ化物、酸化物、硫化物、セレン化物、テルル化物、水酸化物、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、有機酸塩、その他金属酸塩などが挙げられる。

【0016】

本発明の正極活物質における被覆層に含まれる金属成分以外の成分の種類としては、酸素、イオウ、セレン、テルルなどの成分が挙げられるが、イオウ、セレン、テルルうちから1種以上の成分を含むものである。特に酸素成分、イオウ成分が好ましい。

【0017】

金属以外の成分を導入するための原料としては、イオウ、フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物、酸化物、硫化物、セレン化物、テルル化物、水酸化物、硝酸塩、ジチオン酸塩、二亜硫酸塩、亜硫酸塩、ピロ硫酸塩、硫酸塩、セレン酸塩、テルル酸塩、酢酸塩、その他有機酸塩などが挙げられる。この原料は、金属成分を含んでもよく、この場合金属成分導入の原料と同一であってもかまわない。硫化物、セレン化物、テルル化物、ジチオン酸塩、二亜硫酸塩、亜硫酸塩、ピロ硫酸塩、硫酸塩、セレン酸塩、テルル酸塩が好ましい。

【0018】

本発明の正極活物質は、上記被覆層を含むものであれば、他に複数の層を有してもよいが、最表面層が、上記成分を含む被覆層であるのが好ましい。

本発明における被覆層形成の方法はたとえば、熱処理により活物質表面に焼き付ける方法、電気化学的に表面に析出させる方法、PVD、CVDなどの方法により表面に付着させる方法、強混合などの機械的エネルギーにより表面に付着させる方法、化学的に表面に析出させる方法などが挙げられるが、化学的に表面に析出させる方法が好ましい。

【0019】

化学的に表面に析出させる方法としてはアルコキシド法、沈殿法などを用いることができる。アルコキシド法では基質をアルコールなどの分散媒に分散した液に金属アルコキシド原料と水とその他必要成分の原料を添加し加水分解反応を行わせることによって実施することができる。

【0020】

沈殿法としては具体的な例として（１）金属成分を含有する原料、その他必要な原料を溶解した液に基質を添加し、必要に応じてpHを調節する方法、（２）基質を水などの分散媒に分散した液に金属成分を含有する原料、その他必要成分の原料を添加して必要に応じてpHを調節する方法などが挙げられる。

pHの調節は金属含有原料、その他必要成分の原料の添加と同時に行うことが好ましく、pHが目標の数値となるようにpHを制御することが好ましい。目標の数値は一定である必要はなく反応時間を通して最適に設定されるべきである。

pHを制御するための原料としては、水酸化物の水溶液、アンモニア、酢酸、塩酸などが挙げられるが、これらの添加流量は一定である必要はなくpHの制御のために変動する。特にpHを制御するための原料としては水酸化リチウムの水溶液、アンモニアが好ましい。pHの制御はpH電極からの情報をフィードバックして電氣的に制御する方法や、バッファ能の高い成分を添加し化学的に制御する方法などが挙げられる。

【0021】

設定されるpHの範囲は基質となる活物質の種類、添加する原料によって異なるが、例えば $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.42}\text{Mn}_{0.53}\text{O}_2$ を基質として使用し、

さらに金属含有原料が三塩化鉄の場合 pH は 7.5 ~ 9.0 の間、硝酸亜鉛の場合は 7.2 ~ 8.5 の間、オキシ塩化ジルコニウムの場合は 1.5 ~ 6.0 の間
が好ましい。さらに LiMn_2O_4 を基質として使用し、さらに金属含有原料が
塩化インジウムの場合 pH は 3.0 ~ 6.0 の間、塩化アルミニウムの場合は pH
が 4.0 ~ 6.0、アルミン酸ナトリウムの場合は pH 8.0 ~ 12.0 が好
ましい。

【0022】

本発明における好ましい被覆層の量は、重量で換算して基質となる正極活物資
に対して 0.1 ~ 10 % が好ましく、0.2 ~ 5 % がさらに好ましく、0.8 ~
3 % が最も好ましい。

被覆層の組成の分析は種々の方法で行うことができる。例えば試料を溶解して
原子吸光や ICP など分析する方法や、ESCA、SIMS などを用いて分析
する方法などを挙げることができる。

【0023】

被覆反応は加温して行うことが好ましく、好ましくは 30 °C 以上 95 °C 以下、
さらに好ましくは 40 °C 以上 80 °C 以下である。さらに反応は攪拌しながら実施
されることが好ましい。

【0024】

被覆反応完了後はろ過を行うことが好ましい。ろ過の方式は適宜選択するこ
とができる。上記反応により得られた被覆試料は、添加した被覆原料のほぼ全量を
被覆することができ、その結果、ろ過適性が良好なものであるため、製造適性の
点から上記反応によるのが好ましい。

ろ別された被覆試料は必要に応じて熱処理を施すことができる。熱処理の温度
としては 100 °C 以上 750 °C 以下が好ましく、200 °C 以上 500 °C 以下がさ
らに好ましい。

【0025】

本発明では被覆の基質として種々正極活物質を用いることができる。目的とす
る非水電解質二次電池の種類に応じて、金属酸化物等を用いて構成することがで
きる。例えば、リチウムイオン非水電解液二次電池を構成する場合は、Co、N

i、Mn等の金属成分を含むものが挙げられ、具体的には LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{Li}_v\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($0.4 \leq v \leq 1.05$ 、 $0 \leq x \leq 0.20$ 、 $0 \leq y \leq 0.50$ 、 $0.40 \leq z \leq 2.10$)等を挙げることができるが、 $\text{Li}_v\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($0.4 \leq v \leq 1.05$ 、 $0 \leq x \leq 0.20$ 、 $0 \leq y \leq 0.50$ 、 $0.40 \leq z \leq 2.10$)が好ましい。安全性等の点を考慮した場合には、Mnを含むものを用いるのが好ましく、さらにスピネル構造を有するものが好ましい。

【0026】

本発明に用いることのできる負極活物質の例としてはリチウムなどのアルカリ金属、アルカリ金属の合金、炭素質材料、アルカリ金属を吸蔵、放出できる酸化、物などが挙げられる。

【0027】

本発明に用いることのできる非水電解液としては 例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、 γ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、ジプロピルカーボネート、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、アニソール、酢酸エステル、プロピオン酸エステル等を使用することができ、これらから2種以上を選択、混合して使用することもできる。

【0028】

非水電解液に溶解させる電解質としてはリチウム、ナトリウムなどのアルカリ金属の塩を使用することができ、非水電解液電池の種類によって適宜選ばれる。例えばリチウムイオン二次電池の場合では LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{Li}[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]$ などを使用することができ、これらを混合することもできる。

【0029】

本発明の正極活物質を含む非水電解質二次電池の形状は特に限定されるものではないが、たとえば、円筒状、角型、コイン型、ボタン型、ペーパー型形状など

が挙げられる。

【0030】

用途も特に限定されないが、たとえばノートタイプコンピューター、携帯電話、ビデオカムコーダー、デジタルカメラ、ポータブルMD、ポータブルゲーム機、ポータブルCDプレイヤー、バックアップ用電源、自動車、大型蓄電装置などに用いることができる。

【0031】

【実施例】

以下、具体例を挙げ本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例 1

正極活物質の基質であるスピネル構造 $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 100 g に対し水 500 g を添加し攪拌する。温度を 60℃ になるように制御し塩化コバルト 6 水和物 4.66 g と亜硫酸ナトリウム 0.40 g を 50 g の水に溶解した液を添加し、この間 pH が 8.5 になるように水酸化リチウムの 1% 水溶液を制御して添加する。添加が完了したらさらに 1 時間攪拌し、ろ過を行う。ろ過された試料を水 500 g に分散し再度ろ過を行いこれを 2 度繰返し乾燥させる。この試料を 450℃ で 30 分熱処理し実施例 1 の試料 S1 を得た。被覆層はコバルト、酸素、イオウを含んでいた。

【0032】

実施例 2

正極活物質の基質であるスピネル構造 $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 100 g に対し水 500 g を添加し攪拌する。温度を 45℃ になるように制御し酢酸の 1% 水溶液を pH が 5.4 になるまで添加する。この後塩化アルミニウム 6 水和物 4.73 g と硫酸リチウム 1 水和物 0.56 g を 50 g の水に溶解した液を添加し、この間 pH が 5.4 になるように水酸化リチウムの 1% 水溶液を制御して添加する。添加が完了したらさらに 10 時間攪拌し、ろ過を行う。ろ過された試料を水 500 g に分散し再度ろ過を行いこれを 2 度繰返し、乾燥させる。この試料を 290℃ で 30 分熱処理し実施例 2 の試料 S2 を得た。被覆層はアルミニウム、酸

素、イオウを含んでいた。

【0033】

実施例 3

正極活物質の基質であるスピネル構造 $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_4$ 100 g に対し水 500 g を添加し攪拌する。温度を 75℃ になるように制御し塩化第一鉄 4 水和物 3.92 g と亜硫酸ナトリウム 0.20 g を 50 g の水に溶解した液を添加し、この間 pH が 8.3 になるようにアンモニアの 1% 水溶液を制御して添加する。添加が完了したらさらに 1 時間攪拌し、ろ過を行う。ろ過された試料を水 500 g に分散し再度ろ過を行いこれを 2 度繰返し乾燥させる。この試料を 450℃ で 20 分熱処理し実施例 3 の試料 S3 を得た。被覆層は鉄、酸素、イオウを含んでいた。

【0034】

実施例 4

正極活物質の基質であるスピネル構造 $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_4$ 100 g に対し水 500 g を添加し攪拌する。温度を 60℃ になるように制御し塩化亜鉛 2.67 g と亜硫酸ナトリウム 0.20 g を 50 g の水に溶解した液を添加し、この間 pH が 7.5 になるようにアンモニアの 1% 水溶液を制御して添加する。添加が完了したらさらに 3 時間攪拌し、ろ過を行う。ろ過された試料を水 500 g に分散し再度ろ過を行いこれを乾燥させる。この試料を 480℃ で 20 分熱処理し実施例 4 の試料 S4 を得た。被覆層は亜鉛、酸素、イオウを含んでいた。

【0035】

実施例 5

正極活物質の基質であるスピネル構造 $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 100 g と無水酢酸リチウム 1.10 g に対し水 500 g を添加し攪拌する。温度を 60℃ になるように制御し塩化コバルト 6 水和物と 4.66 g と亜硫酸ナトリウム 0.40 g を 50 g の水に溶解した液を添加しこの間 pH が 8.5 になるように水酸化リチウムの 1% 水溶液を制御して添加する。添加が完了したらさらに 1 時間攪拌しろ過を行う。ろ過された試料を水 500 g に分散し再度ろ過を行いこれを 2 度繰

返し乾燥させる。この試料を450℃で30分熱処理し実施例5の試料S5を得た。被覆層はコバルト、リチウム、酸素、イオウを含んでいた。

【0036】

実施例6

正極活物質の基質であるスピネル構造 $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 100gに対し水500gを添加し攪拌する。温度を45℃になるように制御し酢酸リチウム1.10gを50gの1.5%酢酸水溶液に溶解した液を添加する。この後塩化アルミニウム6水和物4.73gと硫酸リチウム1水和物0.56gを50gの水に溶解した液を添加し、この間pHが5.4になるように水酸化リチウムの1%水溶液を制御して添加する。添加が完了したらさらに10時間攪拌しろ過を行う。ろ過された試料を水500gに分散し再度ろ過を行いこれを2度繰り返し、乾燥させる。この試料を290℃で30分熱処理し実施例6の試料S6を得た。被覆層はアルミニウム、リチウム、酸素、イオウを含んでいた。

【0037】

実施例7

正極活物質の基質であるスピネル構造 $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 100gに対し水500gを添加し攪拌する。温度を45℃になるように制御し酢酸の1%水溶液をpHが5.3になるまで添加する。この後塩化アルミニウム6水和物4.26g、塩化インジウム4水和物0.58g、硫酸リチウム1水和物0.21gを50gの水に溶解した液を添加し、この間pHが5.3になるように水酸化リチウムの1%水溶液を制御して添加する。添加が完了したらさらに10時間攪拌しろ過を行う。ろ過された試料を水500gに分散し再度ろ過を行い、これを2度繰り返し、乾燥させる。この試料を290℃で30分熱処理し実施例7の試料S7を得た。被覆層はアルミニウム、インジウム、酸素、イオウを含んでいた。

【0038】

実施例8

正極活物質の基質であるスピネル構造 $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 100gに対し水500gを添加し攪拌する。温度を45℃になるように制御し酢酸の1%水溶液をpHが5.8になるまで添加する。この後塩化アルミニウム6水和物4.2

6 g、塩化コバルト 6 水和物 0.47 g、亜硫酸ナトリウム 0.20 g を 50 g の水に溶解した液を添加しこの間 pH が 5.8 になるように水酸化リチウムの 1 % 水溶液を制御して添加する。添加が完了したら水酸化リチウムの 1 % 水溶液でさらに pH を 8.5 まで上げ 3 時間攪拌しろ過を行う。ろ過された試料を水 500 g に分散し再度ろ過を行いこれを 2 度繰り返す、乾燥させる。この試料を 290 °C で 30 分熱処理し実施例 8 の試料 S8 を得た。被覆層はアルミニウム、コバルト、酸素、イオウを含んでいた。

【0039】

実施例 9

正極活物質の基質として $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.42}\text{Mn}_{0.53}\text{O}_2$ を用いた以外には実施例 8 と同様に実施例 9 の試料 S9 を作成した。被覆層はアルミニウム、コバルト、酸素、イオウを含んでいた。

【0040】

実施例 10

正極活物質の基質として LiCoO_2 を用いた以外は実施例 8 と同様に実施例 10 の試料 S10 を作成した。被覆層はアルミニウム、コバルト、酸素、イオウを含んでいた。

【0041】

実施例 11

正極活物質の基質であるスピネル構造 $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 100 g に対し水 500 g を添加し攪拌する。温度を 45 °C になるように制御し酢酸の 1 % 水溶液を pH が 5.3 になるまで添加する。この後 3 塩化クロム 6 水和物 0.52 g を 10 g の水に溶解した液を添加し、この間 pH が 5.3 になるように水酸化リチウムの 1 % 水溶液を制御して添加する。この後 pH が 5.8 になるまで水酸化リチウムの 1 % 水溶液を添加し、この後塩化アルミニウム 6 水和物 4.26 g、塩化コバルト 6 水和物 0.47 g、亜硫酸ナトリウム 0.20 g を 50 g の水に溶解した液を添加し、この間 pH が 5.8 になるように水酸化リチウムの 1 % 水溶液を制御して添加する。添加が完了したら水酸化リチウムの 1 % 水溶液でさらに pH を 8.5 まで上げ 3 時間攪拌しろ過を行う。ろ過された試料を水 500 g

に分散し再度ろ過を行いこれを2度繰り返す、乾燥させる。この試料を290℃で30分熱処理し実施例11の試料S11を得た。被覆層はアルミニウム、コバルト、クロム、酸素、イオウを含んでいた。

【0042】

実施例12

正極活物質の基質であるスピネル構造 $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 100g に対し水500gを添加し攪拌する。温度を45℃になるように制御し酢酸の1%水溶液をpHが5.3になるまで添加する。この後3塩化セリウム7水和物0.73gを10gの水に溶解した液を添加し、この間pHが5.3になるように水酸化リチウムの1%水溶液を制御して添加する。この後pHが5.8になるまで水酸化リチウムの1%水溶液を添加し、この後塩化アルミニウム6水和物4.26g、塩化コバルト6水和物0.47g、亜硫酸ナトリウム0.20gを50gの水に溶解した液を添加し、この間pHが5.8になるように水酸化リチウムの1%水溶液を制御して添加する。添加が完了したら水酸化リチウムの1%水溶液でさらにpHを8.5まで上げ3時間攪拌しろ過を行う。ろ過された試料を水500gに分散し再度ろ過を行いこれを2度繰り返す、乾燥させる。この試料を290℃で30分熱処理し実施例12の試料S12を得た。被覆層はアルミニウム、コバルト、セリウム、酸素、イオウを含んでいた。

【0043】

実施例13

正極活物質の基質であるスピネル構造 $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 100g、亜硫酸ナトリウム0.20gに対し水500gを添加し攪拌する。温度を45℃になるように制御し酢酸の1%水溶液をpHが5.8になるまで添加する。この後塩化アルミニウム6水和物4.26g、塩化コバルト6水和物0.47gを50gの水に溶解した液を添加しこの間pHが5.8になるように水酸化リチウムの1%水溶液を制御して添加する。添加が完了したら水酸化リチウムの1%水溶液でさらにpHを8.5まで上げ3時間攪拌しろ過を行う。ろ過された試料を水500gに分散し再度ろ過を行いこれを2度繰り返す、乾燥させる。この試料を290℃で30分熱処理し実施例13の試料S13を得た。被覆層はアルミニウム、

コバルト、酸素、イオウを含んでいた。

【 0 0 4 4 】

比較例 1

亜硫酸ナトリウムを添加しない以外は実施例 1 と同様に比較例 1 の試料 R 1 を得た。被覆層はコバルト、酸素を含んでいた。

【 0 0 4 5 】

比較例 2

硫酸リチウム 1 水和物を添加しない以外は実施例 2 と同様に比較例 2 の試料 R 2 を得た。被覆層はアルミニウム、酸素を含んでいた。

【 0 0 4 6 】

比較例 3

亜硫酸ナトリウムを添加しない以外は実施例 3 と同様に比較例 3 の試料 R 3 を得た。被覆層は鉄、酸素を含んでいた。

【 0 0 4 7 】

比較例 4

亜硫酸ナトリウムを添加しない以外は実施例 4 と同様に比較例 4 の試料 R 4 を得た。被覆層は亜鉛、酸素を含んでいた。

【 0 0 4 8 】

比較例 5

亜硫酸ナトリウムを添加しない以外は実施例 5 と同様に比較例 5 の試料 R 5 を得た。被覆層はコバルト、リチウム、酸素を含んでいた。

【 0 0 4 9 】

比較例 6

硫酸リチウム 1 水和物を添加しない以外は実施例 6 と同様に比較例 6 の試料 R 6 を得た。被覆層はアルミニウム、リチウム、酸素を含んでいた。

【 0 0 5 0 】

比較例 7

亜硫酸ナトリウムを添加しない以外は実施例 8 と同様に比較例 7 の試料 R 7 を得た。被覆層はアルミニウム、コバルト、酸素を含んでいた。

【 0 0 5 1 】

比較例 8

亜硫酸ナトリウムを添加しない以外は実施例 9 と同様に比較例 8 の試料 R 8 を得た。被覆層はアルミニウム、コバルト、酸素を含んでいた。

【 0 0 5 2 】

比較例 9

亜硫酸ナトリウムを添加しない以外は実施例 1 0 と同様に比較例 9 の試料 R 9 を得た。被覆層はアルミニウム、コバルト、酸素を含んでいた。

【 0 0 5 3 】

化学的安定性試験

被覆試料を 1 0 0 0 p p m 酢酸水溶液に浸しマンガン、もしくはコバルトの酢酸への溶出量を調べることによって安定性の試験とした。試料 S 1 0、R 9 以外は酢酸水溶液へのマンガンの溶出量で、試料 S 1 0、R 9 はコバルトの溶出量を成分吸光法にて測定した。化学安定性の試験は被覆を行っていないベース試料に対しても実施し、各被覆試料の溶出量は被覆用に使用した各ベース試料の溶出量を 1 0 0 とした時の相対的な数値で示した。数値が小さい方が優れている。

【 0 0 5 4 】

製造適性試験

本発明の方法により正極活物質被覆の製造適性が改良されているが、その一つとしてろ過性の改良を挙げることができる。ここでの評価は各被覆試料を作成する段階における最初のろ過に対して実施し、ろ過速度の早い方を 5、遅い方を 1 として 5 段階で示した。

【 0 0 5 5 】

【表1】

表 1

	試料	ベース 正極	被覆層組成	化学安定性	ろ過速度
本発明	S 1	1	Co, S, O	75	3
本発明	S 2	1	Al, S, O	65	4
本発明	S 3	2	Fe, S, O	65	5
本発明	S 4	2	Zn, S, O	70	5
本発明	S 5	1	Li, Co, S, O	75	3
本発明	S 6	1	Li, Al, S, O	50	4
本発明	S 7	1	Al, In, S, O	45	5
本発明	S 8	1	Al, Co, S, O	40	5
本発明	S 9	3	Al, Co, S, O	70	5
本発明	S 10	4	Al, Co, S, O	85	5
本発明	S 11	1	Al, Co, Cr, S, O	30	5
本発明	S 12	1	Al, Co, Ce, S, O	30	5
本発明	S 13	1	Al, Co, S, O	60	5
比較例	R 1	1	Co, O	95	1
比較例	R 2	1	Al, O	90	1
比較例	R 3	2	Fe, O	90	2
比較例	R 4	2	Zn, O	95	2
比較例	R 5	1	Li, Co, O	95	1
比較例	R 6	1	Li, Al, O	90	1
比較例	R 7	1	Al, Co, O	90	1
比較例	R 8	3	Al, Co, O	90	1
比較例	R 9	4	Al, Co, O	95	1

ベース正極番号の説明 1 : $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、2 : $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_4$ 、3 : $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.42}\text{Mn}_{0.53}\text{O}_2$ 、4 : LiCoO_2

【0056】

表1から分かるように本発明の試料は比較試料と比較して化学的安定性、ろ過

性が優れている。さらに本発明の中でも被覆層に2種類以上の金属を含むS5～S8の試料はS1、S2と比較して化学的安定性に優れていた。

【0057】

また試料S8～S10、R7～R9の比較より、スピネル構造マンガン酸リチウム以外の正極活物質を基質に用いた場合でも本発明の効果は確認されたがその割合は小さかった。

【0058】

また多重層被覆を行った試料S11、S12は単層被覆のS8と比較して化学的安定性に対する効果はさらに大きくなった。

【0059】

またイオウ含有原料の添加時期を金属原料の前に実施した本発明の試料S13の化学的安定性は金属原料と同時に添加したS8と比較して小さくなった。

【0060】

イオウをセレン、テルルで置換えた試料でも同様の効果が見られたが、その割合はイオウのものと比較して小さかった。

【0061】

コイン電池試験

試料S1を91重量%、ポリフッ化ビニリデンを6重量%、アセチレンブラックを3重量%混合しこれをN-メチルピロリドンに分散し厚さ20 μ mのアルミニウム箔に塗布、乾燥し、ローラープレス機にて圧縮した後、直径13mmに打抜き、アルミニウム箔上に形成された正極を得た。これを正極缶に設置する。グラファイト粉を85重量%、ポリフッ化ビニリデンを12重量%、アセチレンブラックを3重量%混合しこれをN-メチルピロリドンに分散し厚さ20 μ mの銅箔に塗布、乾燥し、ローラープレス機にて圧縮した後、直径13mmに打抜き、銅箔上に形成された負極を得た。これを負極缶に設置する。プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネートを体積比1:1で混合した液にLiPF₆を1mol/1の濃度で溶解し、電解液を作成した。この電解液を試料を設置した正極缶に注入し、ポリプロピレン製セパレータをその上に設置し正極缶、負極缶をカシメ機を用いて密閉し、コイン電池CS1を作成した。

【0062】

コイン電池CS1で使用した試料S1の代りに試料S2～S13を使用し、コイン電池CS2～CS13を作成した。

【0063】

コイン電池CS1で使用した試料S1の代りに試料R1～R9を使用し、コイン電池CR1～CR9を作成した。

【0064】

コイン電池CS1で使用した試料S1の代りにベース正極1～4を使用し、コイン電池CB1～CB4を作成した。

【0065】

これらコイン電池を60℃で充電電流2mA、充電終止電圧4.2V、放電電流2mA、放電終止電圧3.0Vで充放電を行い、これを50サイクル繰返した後の放電容量の第一サイクルの放電容量に対する比、すなわち容量維持率を評価した。

【0066】

【表2】

表 2

コイン電池	容量維持率(%) 60℃	コイン電池	容量維持率(%) 60℃	コイン電池	容量維持率(%) 60℃
CS1	77	CS10	75	CR6	50
CS2	82	CS11	90	CR7	53
CS3	82	CS12	90	CR8	55
CS4	80	CS13	84	CR9	69
CS5	78	CR1	62	CB1	30
CS6	85	CR2	55	CB2	41
CS7	87	CR3	56	CB3	52
CS8	88	CR4	61	CB4	68
CS9	80	CR5	62		

【0067】

【発明の効果】

本発明の正極活物質は化学的安定性、製造適性に優れ、本発明の非水電解質二次電池はサイクル特性に優れる。

【図面の簡単な説明】

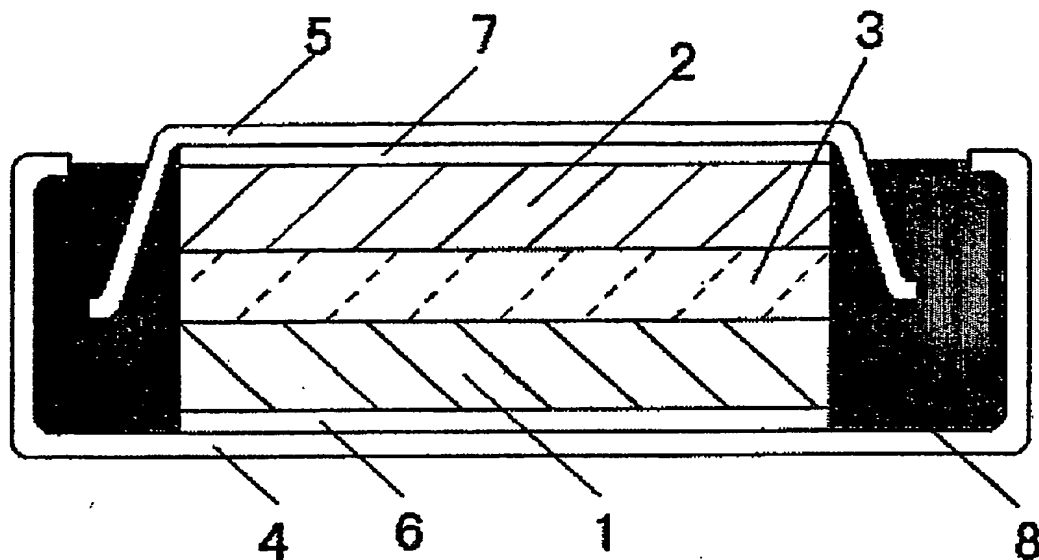
【図 1】 本発明の実施例におけるコイン型電池の説明

【符号の説明】

- 1、正極
- 2、負極
- 3、セパレータ
- 4、正極缶
- 5、負極缶
- 6、正極集電体
- 7、負極集電体
- 8、絶縁シール

【書類名】 図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 安全性は備えながらも放電特性を改良し、さらに良好なサイクル特性をもつ非水電解質二次電池用正極活物質およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 基質と該基質を被覆する 1 又は 2 以上の層とを含む正極活物質であって、前記層のうち少なくとも 1 つが、1 種または 2 種以上の金属成分と、イオウ、セレン、テルルからなる群から選択される 1 種または 2 種以上の成分とを含む被覆層である、前記正極活物質。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000114536]

1. 変更年月日 1991年12月13日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都目黒区下目黒1丁目8番1号 アルコタワー
氏 名 メルク・ジャパン株式会社
2. 変更年月日 2002年 5月 9日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都目黒区下目黒1丁目8番1号 アルコタワー
氏 名 メルク株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.